I.

Zur Kenntnis der sogenannten Isoamide und der echten Säureamide.

II.

Unterschiede zwischen echten Säuren und Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

K. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 12. MAI 1901

VON

EMIL VOEGELEN

AUS

STUTTGART.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.
Franz Scheiner, kgl. bayer. Hoflieferant.
1901.

MEINER LIEBEN MUTTER IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549805_0141

Nachstehende Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

für die Überlassung der Themata, sowie für die mir bei der Ausführung vorliegender Arbeiten in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung und das in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

I.

Zur Kenntnis der sogenannten Isoamide und der echten Säureamide.

Die von Eschweiler [1]) entdeckte Isomerie der Verbindungen von der Formel $R.CONH_2$ ist in mehr als einer Beziehung merkwürdig. Danach existieren bekanntlich ausser den echten Säureamiden von der Formel $R.CONH_2$ bisweilen Verbindungen von gleicher Zusammensetzung und angeblich gleichem Molekulargewicht, die infolge dessen als Isoamide oder Imidohydrine $R.C\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}$ aufgefasst worden sind, deren Alkylderivate als Imidoäther $R.C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix}$ längst bekannt sind. Diese Imidohydrine entstehen auch neben den echten Amiden aus den Imidoäthern. Merkwürdig ist nun vor allem — und dies hat bei mir Zweifel an der wirklichen einfachen Strukturisomerie dieser Körperklasse erweckt und Anstoss zu dieser Arbeit gegeben —, dass diese beiden Isomeriepaare, die doch ähnlich wie Ketone und Enole, oder wie Nitro- und Isonitro-Körper als realisierte Tautomere sehr leicht in einander überführbar sein und innige genetische Beziehungen zu einander aufweisen sollten, vollkommen gesonderte Individuen darstellen, die weder von Eschweiler noch von mir direkt in einander

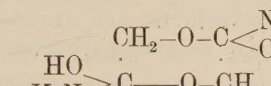
[1]) Berichte 30, 1003 (1897).

übergeführt werden konnten. So sind namentlich die Imidohydrine, die doch als die labilen Formen aufzufassen wären, in wässriger Lösung fast ebenso beständig, wie die echten Säureamide und lassen sich weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Säuren oder Alkalien in letztere umwandeln. Sie sind ferner gegenüber den Säureamiden befähigt, sowohl mit Basen als auch mit Säuren ziemlich beständige Salze zu bilden. Gegen die Imidohydrinform sprach endlich auch folgender Umstand: Für die Salze aus den echten Carbonsäure- und Sulfonsäure-Amiden sind nicht nur mit Rücksicht auf die bekannten Analogien, sondern auch wegen der für die Salze aus Bromamiden R.CO.NHBr demnächst zu beweisenden Formel R.C(OMe):NBr die entsprechenden Formeln R.C(OMe):NH und R.SO(OMe):NH anzunehmen. Dann sollten aber diese Salze Imidohydrinderivate sein und mit Säuren die Imidohydrine liefern — was ebenfalls nicht eintritt.

Für die Auffassung Eschweilers der Isoamide als Imidohydrine $R.C\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}$ sprach vor allem ihre Entstehung aus den Imidoäthern $R.C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix}$, welche eine andere Formel auszuschliessen schien, zumal wenn man an der Formel $R.CONH_2$ für die echten Säureamide festhält — und wenn die sogenannten Imidohydrine wirklich monomolekulare organische Verbindungen wären. Ich habe jedoch bei nochmaliger Untersuchung dieser eigenartigen Isomerieverhältnisse zwei für die Natur der sogenannten Imidohydrine sehr wichtige Thatsachen gefunden, durch welche die obige Auffassung wesentlich zu modifizieren ist.

1) Die sogenannten Isoamide sind nicht monomolekular, sondern dimolekular. Die gegenteiligen Angaben Eschweilers, bezw. seiner Mitarbeiter Steiner

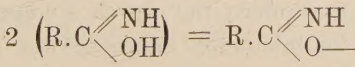
und Plinke beruhen auf unrichtigen Molekulargewichtsbestimmungen, die zum Teil wohl durch die Schwerlöslichkeit der sogenannten Isoamide in Alkohol und ihre partielle Zersetzung veranlasst worden sein dürften — wenigstens in alkoholischer Lösung. Diese dimolekularen Verbindungen könnten vielleicht eine glykolidartige Struktur besitzen, etwa im Sinne der Formel



allein auch diese Annahme wird durch die zweite Beobachtung ausgeschlossen:

2) Die sogenannten Isoamide sind im Gegensatz zu den echten Säureamiden nicht etwa Nichtleiter, sondern sie sind in wässriger Lösung Elektrolyte vom Verhalten echter Salze. Diese Thatsache erklärt somit, dass die Molekulargewichtsbestimmungen der Schüler Eschweilers in Wasser zwar richtig sind, aber doch infolge der durch Leitfähigkeit nachgewiesenen Ionenspaltung ebenfalls zur Annahme undissociierter, doppelt so grosser Moleküle für die festen Stoffe führen müssen.

Die sogenannten Imidohydrine sind also bimolekulare Salze von der Formel $(R.CONH_2)_2$. Ihre Strukturformel ist aus der einfachen Imidohydrinformel $R.C\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}$ wohl nur so abzuleiten, dass ein Molekül dieser auch als Imidocarbonsäure aufzufassenden Verbindungen durch Abgabe des Hydroxylwasserstoffs zum Anion wird, während das zweite Molekül durch Aufnahme dieses Wasserstoffatoms ein basisches, dem Ammonium ähnliches Kation erzeugt, wonach man folgende einfachste Formel für die festen sogenannten Imidohydrine erhält:



In wässriger Lösung sind also nicht die freien Imidohydrine enthalten, sondern die Ionen

$$\left(R.C\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right) \quad + \quad \left(\begin{matrix}HO\\NH_2\end{matrix}C.R\right),$$

so dass gar keine eigentliche Isomerie mit den monomolekularen echten Säureamiden $R.CONH_2$ besteht. Danach verliert diese Isomerie wesentlich von ihrem eigenartigen Charakter. Säureamide und Isoamide sind nicht isomer, sondern polymer und verhalten sich deshalb abweichend von echten Tautomeren, deren beide Formen bekanntlich gleich grosses Molekulargewicht besitzen. Auch erklärt sich nunmehr die anscheinend merkwürdige, schon von Eschweiler aufgefundene leichte Zersetzlichkeit der gegen Säuren ziemlich beständigen sogen. Imidohydrine durch gewisse Salze.

Glykolimidohydrin wird beispielsweise mit Calciumchlorid, wenn die Lösung so concentriert ist, dass sie Calciumglykolat ausscheiden kann, zuerst partiell etwa so reagieren,

$$CH_2.OH.C\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\begin{matrix}HO\\NH_2\end{matrix}C.CH_2.OH + caCl =$$

$$CH_2.OH.C\begin{matrix}NH, HCl\\OH\end{matrix} + CH_2.OH.C\begin{matrix}NH\\Oca,\end{matrix}$$

wonach zuerst imidoglykolsaures Salz gebildet würde. Dieses wird, vielleicht teilweise veranlasst durch die Schwerlöslichkeit des Calciumglykolats, in letzteres Salz und Ammoniak zerfallen; das Ammoniak wird aus dem salzsauren Salz des Imidohydrins wieder freies Imidohydrin bilden und so den Prozess schliesslich zu Ende führen. Es mag übrigens nochmals hervorgehoben werden, dass diese Spaltung nach meinen Versuchen nicht etwa durch alle Salze, also z. B. nicht durch Natriumchlorid erfolgt, sondern nur durch solche, deren Metallionen mit der zu bildenden Säure schwer lösliche

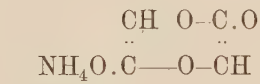
Salze erzeugen. So wird Glykolimidohydrin durch Calciumchlorid, Lactimidohydrin durch Zinksalze gespalten; im ersteren Fall, weil Calciumglykolat, im letzteren Fall, weil Zinklactat schwer löslich ist. Danach wird wahrscheinlich die Spaltung in Ammoniak und carbonsaures Salz nicht bei den dissociierten, sondern nur bei den undissociierten Molekülen $R.C\begin{matrix}NH\\OMe\end{matrix}$ erfolgen.

Diese Reaktion stellt also jetzt, wenigstens primär, eine Umsetzung zweier Salze in wässriger Lösung dar, während es gerade nach der Dissociationstheorie vorher völlig unverständlich blieb, dass die an sich gegen Wasser und Säuren recht beständigen Imidohydrine sich viel leichter durch Salze zersetzen sollten. Leichter verständlich wird jetzt auch die oben erwähnte Salzbildung mit Säuren. Die relativ beständigen Chlorhydrate müssen natürlich die Formel $R.C\begin{matrix}NH_2.Cl\\OH\end{matrix}$ besitzen, sind also am einfachsten von den durch Salzsäure zurückgebildeten wirklichen Imidohydrinen abzuleiten. Übrigens ist diese Reaktion in wässriger Lösung, wie durch Leitfähigkeit nachgewiesen werden konnte, nur unvollständig.

Ähnlich ist natürlich die umgekehrte Salzbildung mit Basen zu erklären, die ebenfalls in wässriger Lösung, z. B. durch Natron nur unvollständig ist und rasch zu glykolsaurem Salz führt. Begreiflich ist auch, dass die festen Isoamide als Salze gegen Acetylchlorid ziemlich unempfindlich sind, während sich hierbei Glykolamid leicht acetyliert.

Auffallend bleibt freilich auch jetzt noch verschiedenes; so z. B. dass die Silbersalze, wenn sie wirklich die von Eschweiler angenommene Formel $R.C\begin{matrix}NH\\O\,Ag\end{matrix}$ besitzen, durch Alkyljodid nicht in Imido-

äther übergehen, während doch Benzamidsilber hierbei Benzimidoäther bildet; ferner, dass Imidohydrinsalze viel weniger leicht Ammoniak abspalten, als die Imidoäther; endlich, dass diese Isomerie mit Sicherheit bisher nur bei Derivaten der α-Oxysäuren nachgewiesen worden ist. Auffallend ist es auch, dass die Imidoäther sehr zersetzlich, die freien Imidohydrine relativ beständig sind, wie überhaupt, dass die Imidoäther leicht in Säureamide resp. Ammoniumchlorid und Glykolat übergehen, während die Imidohydrine sich nie direkt zu den isomeren Säureamiden umwandeln lassen. Ich vermutete deshalb anfangs auch, dass das bimolekulare Glykolimidohydrin der Formel



entsprechen, also das Ammonsalz der Enolform des Glykolids sein könnte. Doch konnte ich aus Glykolid und Ammoniak bezw. Ammoniumchlorid keine Spur des Imidohydrins erhalten. Auch ist die obige Formel schon deshalb ausgeschlossen, weil das Imidohydrin demnach ein Ammoniumsalz wäre und deshalb die Ammoniumreaktionen (Ammoniakgeruch durch Kali schon in der Kälte; Reaktion mit Nesslers Reagens) zeigen sollte, was nicht der Fall ist.

Endlich lag die Vermutung nahe, da bisher sogen. Imidohydrin nur aus Imidoäthern von der Formel $R.CH(OH)\diagdown\!\!\diagup^{NH}_{OC_2H_5}$ beschrieben sind, dass das Vorhandensein eines alkoholischen Hydroxyls in Nachbarstellung zur Imidohydringruppe für das Zustandekommen der Isomerie wesentlich sei und dass daher ausser den vorigen einfachsten Strukturformeln noch andere in Betracht kämen. Indess soll diese Möglichkeit nicht weiter verfolgt werden, zumal die danach konstruierbaren

Formeln keine Vorzüge vor der obigen darbieten. Jedenfalls ist die Diskussion hierüber solange zurückzustellen, bis es entschieden ist, welche Bewandtnis es mit dem Isoacetamid und dem Isobenzamid hat, die in einer Patentschrift Eschweilers zwar erwähnt, aber nicht beschrieben werden. [1])

Zahlreiche Versuche, solche sogenannte Imidohydrine anderer Säuren auch auf anderem Wege, namentlich durch Umlagerung echter Säureamide darzustellen, waren bisher erfolglos, obgleich demnächst nachgewiesen werden wird, dass bei der Bildung von Alkalisalzen aus Säureamiden das Metall an Sauerstoff tritt, dass also die Alkalisalze von Säureamiden thatsächlich Salze von Isoamiden sind.

$$R.C\begin{matrix}=O\\ -NH_2\end{matrix} + Na.OH = \left(R.C\begin{matrix}-OH\\ -ONa\\ -NH_2\end{matrix}\right) = R.C\begin{matrix}-ONa\\ =NH\end{matrix} + H_2O.$$

Trotzdem wurden aus den Salzen der verschiedensten Carbonsäureamide und auch Sulfonsäureamide stets nur die ursprünglichen Amide regeneriert. Auch aus den von Cohen und Archedeacon [2]) dargestellten Additionsprodukten der Amide mit Natriumäthylat erhielt man nur echtes Amid zurück — ebenso aus den Silbersalzen der Säureamide durch Chlor- oder Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff, selbst unter 0 ° und bei Ausschluss von Wasser.

Nach alledem kann ich die obige Strukturformel für die bimolekularen salzartigen Imidohydrine, $R.C\begin{matrix}=NH\\ -O-NH_2\end{matrix}\begin{matrix}HO-\\ =C.R\end{matrix}$ nur als wahrscheinlichste, nicht

[1]) Hr. Eschweiler, dem diese Arbeit vorher zur Kenntnis übermittelt wurde, hat auf meine Anfrage hin ebenfalls keine nähere Auskunft über diese Isoamide geben können, da die früheren Beobachtungen von ihm nicht weiter verfolgt worden seien.

[2]) Journ. chem. Soc. 1896, 94.

als einzig mögliche hinstellen. Denn es ist zuzugeben, und von mir selbst hervorgehoben, dass verschiedene Thatsachen, namentlich der Mangel einer direkten Beziehung zu den echten Säureamiden, $R.CONH_2$, der hiernach eigentlich zu erwarten wäre, sowie die erhebliche Verschiedenheit von den Imidoäthern, $R.C(OC_2H_5):NH$, durch diese Formel doch nicht ohne weiteres zum Ausdrucke gelangen. Durch irgend eine andere Formel geschieht dies freilich noch viel weniger.

Über echte Säureamide und Säureimide.

Die genauere Untersuchung der sogenannten Imidohydrine, namentlich hinsichtlich ihrer Salzbildung in wässriger Lösung, veranlasste zu einem vergleichenden Studium der Salzbildung echter Säureamide, namentlich ihres elektro-chemischen Verhaltens als Säuren (bezw. Pseudosäuren) gegenüber Alkalien. Hierbei konnten die inzwischen publizierten Arbeiten von Duden [1]) und anderen zwar weiter fortgeführt, aber nicht wesentlich überholt werden. So sind von mir, und zum Teil bereits von Dr. M. Buchner, folgende Amide und Imide in dieser Hinsicht untersucht worden:

Acetamid,	Tribrombenzolsulfamid,
Benzamid,	Benzoylbenzolsulfamid,
Thiobenzamid,	Dibenzolsulfonhydrazin,
Glykolamid,	Diacetamid,
Trichloracetamid,	Phtalimid,
Benzolfsulfamid,	Saccharin,
Nitrobenzolsulfamide,	*o*- und *p*-Sulfaminbenzoësäure.
Dinitrobenzolsulfamid,	

Festgestellt wurde zunächst, dass sämtliche Carbonsäureamide, $R.CONH_2$ und Sulfonsäureamide, $R.SO_2NH_2$,

[1]) Berichte 33, 477. Markwald, Berichte 32, 3512.

auch solche mit stark negativen Gruppen, wie Tribrombenzolsulfamid und die Nitrobenzolsulfamide völlig neutral reagieren und (nahezu) Nichtelektrolyte sind.

Der Umfang der Salzbildung wurde annähernd aus der Erniedrigung der molekularen Leitfähigkeit der Natronlauge durch das in ihr aufgelöste Säureamid und aus dem Einfluss der Verdünnung auf die Leitfähigkeit geschätzt. Hiernach sind alle Carbonsäureamide, auch z. B. Benzamid, das bekanntlich mit Natriumalkoholat ein Additionsprodukt bildet, in wässriger Lösung überhaupt nur minimal salzbildend, da die Leitfähigkeit der Natronlauge durch diese Amide nur um wenige Einheiten abnimmt.

Von Sulfonsäureamiden dagegen existieren die längst bekannten festen Natriumsalze auch in wässriger Lösung, obgleich sie stets mehr oder weniger hydrolytisch gespalten sind. Die Hydrolyse ist selbst bei dem Natriumsalz von Tribrombenzolsulfamid und Nitrobenzolsulfamid noch sehr weitgehend; nur bei nochmaliger Einführung eines Säureradikals, also bei diacylierten Amiden ändern sich diese Eigenschaften, wenigstens ist das Benzoylbenzolsulfonamid, $C_6H_5.SO_2.NH.CO.C_6H_5$, von ganz schwach saurer Reaktion und bildet annähernd neutral reagierende Salze. Säureimide, wie Phtalsäureimid, sind dagegen gegen Natronlauge sehr empfindlich und werden sehr schnell in Natriumsalze von Amidosäuren aufgespalten. Doch ist das Saccharin nicht nur an sich eine sehr starke und sehr beständige Säure, ($K = 0.387$), die auch sehr stabile Neutralsalze liefert, sondern es ist sogar noch etwas stärker als die von ihm abgeleitete offene *o*-Sulfaminbenzoësäure ($K = 0.206$) und viel stärker als die isomere *p*-Sulfaminbenzoësäure ($K = 0.025$). Wahrscheinlich wird das Saccharin mindestens in dissociiertem

Zustande, die Saccharinalkalisalze aber jedenfalls der hydroxylhaltigen Formel entsprechen:

$$C_6H_4\begin{cases}SO(OH)\\CO\end{cases}\!\!>N \qquad C_6H_4\begin{cases}SO(OMe)\\CO\end{cases}\!\!>N.$$

Versuche, durch Alkylierung von Sulfamidsilbersalzen mit Jodalkylen, Sauerstoffäther von der Form $R.SO\begin{cases}NH\\OR\end{cases}$, analog der Bildung von Benzimidoäthern aus Benzamidsilber zu erhalten, waren trotz aller Variationen der Versuchsbedingungen erfolglos. Es bildeten sich stets nur die Stickstoffäther, d. h. die bereits bekannten alkylierten Sulfamide, $R.SO_2.NH.R$; auch Saccharin verhielt sich hierbei den echten Sulfamiden analog.

Endlich wurde als Gegenstück zum Verhalten der Säureamide zu Natronlauge auch noch das Verhalten verschiedener Säureamide gegen starke Säuren in wässriger Lösung, also ihre Funktion als Basen, durch Leitfähigkeitsbestimmung untersucht, nämlich durch Bestimmung des Leitfähigkeitsrückganges, den ein Molekül Salzsäure durch Zusatz von einem Molekül Säureamid erfährt. Dieser Rückgang ist nicht nur bei Anwendung von Acetamid und Glykolamid, sondern auch von Harnstoff und alkylierten Harnstoffen wie Tetramethylharnstoff, ferner auch von Dimethylacetamid sehr gering und beträgt höchstens 11—12 Einheiten. Man kann hieraus wohl schliessen, dass sich in der salzsauren Lösung die ursprünglichen echten Säureamide, $R.CONH_2$ bezw. in sehr geringer Menge ihre salzsauren Salze, $R.C\begin{cases}NH_2;HCl\\O\end{cases}$, also nicht etwa die zu Isoamiden $R.C(NH)OH$ umgelagerten Formen befinden; erstens deshalb, weil sogen. Isoglykolamid und somit wohl alle Isoamide soweit sie

existieren, viel stärkere Basen sind, und zweitens deshalb, weil sich Säureamide wie Dimethylacetamid, $CH_3.CO.N(CH_3)_2$ und Tetramethylharnstoff, $CO<\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}$, die sich gar nicht in eine Isoform umstellen lassen, genau so wie die übrigen Säureamide verhalten.

Durch diese Versuche wird indirekt die alte Formel für die echten Säureamide $R.CONH_2$ bestätigt. Die Vermutung von Auwers [1]), dass das abnorm hohe Molekulargewicht gewisser Säureamide auf die Imidoformel hindeute, hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, denn, — wie schon von Eschweiler und von mir in dieser Arbeit dargethan worden ist, haben diese sogenannten Imidohydrine bezw. deren bimolekulare Formen ganz andere Eigenschaften als die betreffenden Amide, denen Auwers die Imidoformel zuerteilen will. Die Unhaltbarkeit dieser letzteren Auffassung wird übrigens demnächst auf anderen Wegen noch schärfer dargethan werden.

Experimenteller Teil.

Die oben mitgeteilten Versuchsergebnisse über Imidohydrine wurden ausschliesslich am Glykolimidohydrin gewonnen. Die Darstellung von Glykolimidohydrin nach Eschweiler haben wir trotz ihrer Umständlichkeit und geringen Ausbeute nicht wesentlich verbessern können. Es wurden sogar die von Eschweiler angegebenen Ausbeuten nicht erreicht. Formaldehyd und 99–100 prozentige Blausäure wurden längere Zeit stehen gelassen oder, um den Prozess zu beschleunigen, in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefässe, welches

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 689; 18, 595; 21, 337; 23, 449.

oben durch eine Quecksilbersäule verschlossen ist, längere Zeit erwärmt. Die Vereinigung zum Glykolsäurenitril war schon nach einigen Tagen ziemlich vollständig. Das durch Ausäthern gewonnene Nitril wurde nach den Angaben von Eschweiler nach dem Pinner'schen Verfahren durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die mit der berechneten Menge Alkohol versetzte absolut ätherische Lösung des Nitrils in salzsauren Glykolimidoäther verwandelt, der wegen allmählicher Selbstzersetzung (Bildung von Ammoniumchlorid resp. Glykolamid) nicht zu lange aufzubewahren ist. Derselbe wird durch portionenweises Eintragen in frisch gefälltes, mit Eiswasser angerührtes Silberoxyd verseift. Letzteres ist nur in geringem Überschusse anzuwenden, da sonst das entstandene Hydrin als Silbersalz nachweislich in den Niederschlag geht, und so die ohnedies geringe Ausbeute, welche auch von der Kühlung abhängig ist, beeinträchtigt. Das sogenannte Imidohydrin wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte anfangs den Schmp. 160—161 °, gemäss der Angabe Eschweilers, der sich bei weiterem Umkrystallisieren auf 162—163 ° erhöhte. Ich gebe zunächst meine

Molekulargewichtsbestimmungen in alkoholischer Lösung.

Diese Bestimmungen sind mit grösster Sorgfalt ausgeführt worden, schon deshalb, weil Eschweiler im Gegensatz zu meinen Beobachtungen aus den von seinen Mitarbeitern Steiner und Plinke ausgeführten (von ihm nach Privatmitteilung allerdings nicht kontrollierten) Versuchen nur ein halb so grosses Molekulargewicht berechnet hat. Ich habe zunächst festgestellt, dass die Substanz sich bei längerem Sieden in alkoholischer Lösung langsam zersetzt, da nach dem Auskrystallisieren

der Hauptmenge des Imidohydrins der Abdampfungsrückstand stets erheblich niedriger schmolz. Ferner zeigte das Thermometer bei 1—2 stündigem Kochen immer gewisse kleine Schwankungen, was bei der geringen Löslichkeit der Substanz ins Gewicht fiel. Aus diesem Grunde wurden die höchsten und die niedersten Werte ausgerechnet, um die Resultate nicht einseitig darzustellen. Dennoch geht aus allen Versuchen mit Sicherheit hervor, dass das sogenannte Imidohydrin in Alkohol bimolekular ist.

1. 0.1136 g Sbst. gelöst in 15.00 g Aethylalkohol: Siedepunktserhöhung 0.054—0.062 °, Mol.-Gew. 161—141 (Mittel 151).

2. 0.02945 g Sbst. gelöst in 10.060 g Alkohol: Siedepunktserhöhung 0.022—0.024 °, Mol.-Gew. 154.0—141.1 (Mittel 147.6).

3. 0.2124 g Sbst. gelöst in 13.670 g Alkohol: Siedepunktserhöhung 0.118—0,122 °, Mol.-Gew. 151.5—146.6 (Mittel 149.0).

4. 0.1552 g Sbst. gelöst in 12.606 g Alkohol: Siedepunktserhöhung 0.100 °, Mol.-Gew. 142 °.

$C_2H_5O_2N$. Mol.-Gew. ber. 75.1.
$C_4H_{10}O_4N_2$. „ „ 150.2. Gef. im Mittel 151, 147.6, 149, 142.

Das Molekulargewicht von echtem Glykolamid wurde als Gegenprobe bestimmt und als einfach gefunden.

0.1147 g Sbst. gelöst in 15.00 g Alkohol: Siedepunktserhöhung 0.110 °, Mol.-Gew. berechnet 75.1, gefunden 79.6.

Das Molekulargewicht des sogenannten Glykolimidohydrins ist also jedenfalls 150 und nicht 75. Dass Eschweiler durch die in der Dissertation von Steiner [1]) angeführten Bestimmungen auch in alkoholischer Lösung zu dem halb so grossen Wert geführt worden ist, dürfte wenigstens zum Teil durch den Wassergehalt seines Alkohols und die hierdurch gesteigerte Zersetzlichkeit der Substanz in siedendem Alkohol erklärt werden können. Auch ich fand, gemäss den obigen Bestimmungen, dass

[1]) Inaugural-Dissertation, Erlangen 1897.

der Siedepunkt sich bei wiederholten Bestimmungen langsam erhöhte, was einem langsamen Sinken des Molekulargewichts, allerdings nur um 5—10 Einheiten, entspricht. Doch sei daran erinnert, dass der Siedepunkt des reinen Alkohols auch allmählich steigt — wohl infolge von Wasseranziehung. Auffällig ist freilich, dass nicht nur bei Glykolimidohydrin, sondern auch bei Lactimidohydrin derselbe Irrtum von zwei verschiedenen Beobachtern begangen wurde, da auch nach H. Plinke[1]) Lactimidohydrin monomolekular sein soll.

Andere organische Lösungsmittel nahmen noch weniger Imidohydrin auf als Alkohol, oder sie wirkten wie Eisessig, noch stärker zersetzend, so dass sie sich nicht zur Molekulargewichtsbestimmung eigneten. Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in wässriger Lösung von Eschweiler bezw. seinen Mitarbeitern sind jedenfalls richtig; dass aber hier die Substanz wie ein Normalsalz in wässriger Lösung dissociiert ist, und dass das halb so grosse Molekulargewicht durch weitgehende Ionisation in der wässrigen Lösung zu erklären ist, zeigt die

Leitfähigkeit des sogen. Glykolimidohydrins.

Diese Versuche wurden zuerst vor Kenntnis des wahren Molekulargewichts angestellt und deshalb natürlich zuerst aus der spezifischen Leitfähigkeit auf das Molekulargewicht 75 bezogen. So erhielt man Zahlen, deren absolute Werte ebenso wie ihre Veränderlichkeit mit der Verdünnung weder mit denen eines Salzes, noch irgend eines anderen Elektrolyten vergleichbar sind; es ergab sich z. B. bei 25 °:

$\mu_{32} = 34.1$ $\mu 1024 = 39.8$

$\mu_{32} = 33.7$ — —

also Δ 1024—32 = 5.7—6.0.

[1]) Inaugural-Dissertation, Jena 1898.

Erst diese anscheinende Abnormität erregte den Verdacht, ob das einfache Molekulargewicht auch wirklich das richtige sei und veranlasste die obigen Molekulargewichtsbestimmungen. Bezieht man nunmehr die spez. Leitfähigkeit auf das Molekular-Gewicht 150, so verschwindet jede Abnormität und tritt die Salznatur unverkennbar zu Tage; denn alsdann giebt die obige Versuchsreihe folgende Zahlen:

v	64	128	256	512	1024	2048
μ	67.30	69.65	71.60	73.50	76.50	79.50

Δ 2048—64 = 12.2.

Diese Leitfähigkeitswerte sind von der Grössenordnung der Salze; denn es ergiebt bekanntlich Natriumacetat bei v_{64}: μ = 77.6; Natriumbutyrat μ = 69,8; Natriumglykolat μ = 76.4.

Dass das Salz $CH_2.OH.C\begin{matrix}NH & HO\\ O & NH_2\end{matrix}C.CH_2.OH$ etwas weniger gut leitet, ist begreiflich, da das ziemlich komplizierte organische Kation eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit besitzen wird, als Natrium. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung ebenso langsam zu, wie bei echten Salzen, die Werte wachsen bei Verdoppelung der Verdünnung um 2—3 Einheiten und streben einem Grenzwerte zu. Die Leitfähigkeit dieser Lösung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur fast unverändert, das Imidohydrinsalz zersetzt sich also unter diesen Bedingungen nicht merklich.

Glykolamid ist jedenfalls ein Nichtelektrolyt, ebenso wie Acetamid.

Verhalten von sogen. Glykolimidohydrin und von Glykolamid gegen Natron.

Wie schon Steiner und Plinke beobachteten, zersetzen sich die Imidohydrine mit Alkalien und mit

Alkalicarbonaten langsam, was ich dadurch auch für das Glykolamid bestätigen konnte, dass sowohl Glykolimidohydrin als auch Glykolamid mit concentrierter Natronlauge die üblichen Ammoniakreaktionen erst allmählich gaben. Die wässrige Lösung des Imidohydrins giebt mit Nesslers Reagens zuerst keinen braunen Niederschlag, sondern nur einen gelblichen, der jedenfalls von einem Quecksilbersalz des Imidohydrins herrührt. Fügt man dagegen zu einer Imidohydrinlösung erst Natronlauge und erwärmt ein wenig, so erhält man mit Nesslers Reagens sofort eine starke Reaktion auf Ammoniak. Quantitativ und zeitlich wurde der Vorgang durch den Rückgang der Leitfähigkeit einer Lösung von Glykolimidohydrin und Natron verfolgt.

Hierbei wurde der Einfachheit halber und wegen des bequemeren Vergleiches mit dem monomolekularen Glykolamid das bimolekulare Imidohydrin mit dem halben Werte des Molekulargewichts eingesetzt:

$^1/_2$ Mol. Glykolimidohydrin + 1 Mol. NaOH bei v_{32} und 25 °:

Zeit				μ
	5	„	. . . . .	148.2
	10	„	. . . . .	146.0
	20	„	. . . . .	141.9
	30	„	. . . . .	139.1
1 Stunde	20	„	. . . . .	134.0
10 Stunden	25	„	. . . . .	113.1
43 „	0	„	. . . . .	94.4
92 „	0	„	. . . . .	84.8
114 „	0	„	. . . . .	84.0

Hieraus ergiebt sich folgendes: Erstens findet, dem allmählichen Rückgang entsprechend, eine sehr langsame Verseifung zu Glykolat unter Freiwerden von Ammoniak statt.

$$CH_2.OH.C\begin{matrix}NH & HO\\ O-NH_2\end{matrix}C.CH_2.OH + 2\,Na.OH$$
$$= 2\,CH_2.OH.COONa + 2\,NH_3.$$

Der beinahe konstante Endwert von 84 Einheiten entspricht, abgesehen von unvermeidlichen Fehlern, genügend der Leitfähigkeit von Glykolat und Ammoniak, die sich bei dieser Verdünnung zu 74.5 + 6.53 = 81.0 berechnet.

Ferner ist der Anfangswert 148.2 bereits um 97 Einheiten tiefer, als der additive Wert von 1 Mol. Natronlauge (211.4) + $^1/_2$ Mol. bimolekulares Imidohydrin = (33.7) = 245.1. Hieraus ergiebt sich, was auch der Verlauf einer aus den oben angegebenen Zahlen konstruierten Curve erkennen lässt, dass der plötzliche Sprung von 245.1 auf 148.2 durch den Zusatz des Natrons nicht von einer Verseifung herrühren kann, sondern jedenfalls durch eine partielle Salzbildung mit Natron zu Stande kommt, worauf erst die Verseifung im Sinne obiger Gleichung langsam verläuft. Dies wurde auch dadurch konstatiert, dass, als 10 ccm einer halbmolekularen Imidohydrinlösung von v_{32} erst mit 10 ccm Natronlauge von v_{32} und dann sofort mit 10 ccm Salzsäure von v_{32} versetzt wurde, nach Herstellung der Verdünnung v_{128} durch Wasserzusatz die Leitfähigkeit dieser Lösung zu $\mu_{128} = 149.0$ gefunden wurde. Die Leitfähigkeit einer entsprechend aus Natron und Salzsäure hergestellten Lösung betrug $\mu_{128} = 114.1$, woraus man durch Addition der Leitfähigkeit von $^1/_2$ Mol. Glykolimidohydrin $\mu_{128} = 34.8$ den Wert 148.9 erhält, der mit dem oben gefundenen genügend übereinstimmt. Wäre schon durch den blossen Zusatz des Natrons das Imidohydrin entsprechend der ursprünglichen grossen Leitfähigkeitsabnahme zerstört worden, so hätte durch Neutralisation mit Salzsäure nicht wieder der ursprüngliche Wert erhalten werden können.

Das bimolekulare Imidohydrin muss also durch Natronlauge zuerst partiell in imidoglykolsaures Salz $CH_2.OH.C\begin{matrix}NH\\ONa\end{matrix}$ übergeführt worden sein, welch' letzteres erst langsam in Ammoniak und Glykolat gespalten wird.

Erheblich anders ist das Bild des Leitfähigkeitsverlaufes von

1 Mol. Glykolamid + 1 Mol. NaOH bei v_{32} und 25 °.

Zeit	μ
25 Min.	190.7
35 „	188.0
45 „	187.0
65 „	186.0
3 Stunden 05 „	174.1
6 „ 30 „	155.1
23 „ 0 „	134.4

Wie man sieht, ist Glykolamid an sich kaum salzbildend. Denn wenn man aus den Zeiten und den Leitfähigkeitsrückgängen eine Curve konstruiert, und dieselbe rückwärts auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert, so würde man erhalten $\mu =$ ca. 200, also fast dieselbe geringe Verminderung der Leitfähigkeit der Natronlauge antreffen, die nach später folgenden Versuchen bei Anwendung von Acetamid ungefähr 10 Einheiten beträgt; ferner verseift sich Glykolamid viel langsamer als Glykolimidohydrin zu Glykolat, denn die Leitfähigkeit nimmt viel langsamer ab und ist selbst nach einem Tage noch sehr weit von der des Glykolats (81.03) entfernt.

Verhalten von sogen. Glykolimidohydrin und Glykolamid gegen Salzsäure.

Die Angabe Plinkes [1]), dass das sogenannte Glykolimidohydrin mit Salzsäure neutrale Salze,

[1]) Inaugural-Dissertation, Jena, p. 19.

$CH_2.OH.C\begin{cases}NH_2.Cl\\OH\end{cases}$, bildet, kann insofern zu Missverständnissen führen, als diese Salze, wie schon aus Plinkes Versuchen hervorgeht, nicht neutral reagieren, da das neutral reagierende Glykolimidohydrin schon nach Zusatz von etwa $^1/_2$ Mol. Salzsäure gegen Methylorange anfängt sauer zu reagieren; dass die Salzbildung mit Salzsäure in wässriger Lösung nur partiell ist, zeigt noch schärfer die Leitfähigkeit von

1 Mol. bimol. Imidohydrin + 2 Mol. HCl bei 25 °, bei v_{64} betrug sie $\mu = 232{,}6$.

Die Leitfähigkeit der Salzsäure geht also von 370 auf 232,6 zurück, was zwar erhebliche, aber doch nur teilweise Salzbildung bedeutet. Dieser Wert blieb auch während dreier Tage fast konstant: das salzsaure Salz wird also nicht wie das Natronsalz zu Glykolsäure und Ammoniak verseift, wie es sich ja auch nach Eschweiler durch Abdampfen auf dem Wasserbade in fester Form erhalten lässt.

Glykolamid verhält sich gegen Salzsäure fast indifferent:

Die Leitfähigkeit von 1 Mol. Glykolamid + 1 Mol. Salzsäure bei 25 ° betrug bei v_{32}: $\mu = 367.6$. Der Rückgang der Salzsäure beträgt also nur 2.4 Einheiten, die Salzbildung ist somit minimal. Nach dreitägigem Stehen war die Leitfähigkeit auf 342 zurückgegangen, wohl infolge einer sehr langsamen Verseifung des Glykolamids.

Das Verhalten anderer echter Säureamide gegen Salzsäure in wässriger Lösung ist dem des Glykolamids ganz analog; nach den folgenden Versuchen ist der Leitfähigkeitsrückgang, also die Salzbildung stets äusserst gering.

1 Mol. Säureamid + 1 Mol. Salzsäure bei v_{32} und 25 °.

Acetamid + Salzsäure	μ	= 365.8	HCl :	μ	= 370	Rückg. 4.2
Dimethylacetamid .	μ	= 359.0	„	„	= 366.0	„ 7.0
Harnstoff	μ_1	= 355.0	„	„	= 366.0	„ 11.0
	μ_2	= 361.6	„	„	= 372.8	„ 11.2
Methylharnstoff . .	μ_1	= 360.0	„	„	= 372.8	„ 12.8
	μ_2	= 361.5	„	„	= 372.8	„ 11.3
Tetramethylharnstoff	μ	= 371.2	„	„	= 370.0	„ —
Benzolsulfamid . .	μ	= 370.3	„	„	= 372.8	„ 2.5

Weitere Unterschiede zwischen Glykolamid und bimolekularem Glykolimidohydrin sind folgende:

Glykolamid und Essigsäureanhydrid geben bei gelindem Erwärmen und nachherigem Verdunsten des unveränderten Essigsäureanhydrids ein krystallinisches Acetat vom Schmp. 92 ° und schwach saurer Reaktion, das sich mit concentrierter Schwefelsäure unter Entwickelung von Essigsäuredämpfen zersetzt. Durch Abdampfen der rein wässrigen Lösung, rascher noch nach Zusatz von Salzsäure, zersetzt sich die Substanz, wie das Sinken des Schmelzpunkts zeigte. Der Körper ist auch zufolge der Analyse ein acetyliertes Glykolamid: $C_2H_4NO_2.COCH_3$:

$C_4H_7NO_3$.	Ber. C. 41.03,		H 5.98.
	Gef. „ 41.58, 41.12,	„	5.63, 6.09.

Von den beiden möglichen Formeln

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.NH.CO.CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2.O.CO.CH_3 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}$$

ist die erste die wahrscheinlichere.

Glykolimidohydrin und Essigsäureanhydrid geben dagegen bei gleicher Behandlung hauptsächlich einen nichtkrystallisierenden Syrup und in geringer Menge einen weissen amorphen, bei 250 ° noch nicht

schmelzenden Körper. Der Syrup entwickelt beim Erwärmen mit Schwefelsäure Essigsäure.

Von Acetylchlorid wird Glykolamid gelöst, das Imidohydrin bleibt dagegen selbst beim Erwärmen unverändert.

Glykolamid liefert wie die meisten echten Säureamide mit Brom in alkalischer Lösung ein am Stickstoff bromiertes Amid in Form einer Doppelverbindung mit Kaliumbromid, das aus Jodkalium Jod frei macht, aber nicht in reinem Zustande isoliert wurde. Bimolekulares Glykolimidohydrin giebt unter gleichen Bedingungen keine fassbare Substanz; man erhält fast reines Bromkalium.

Wird Glykolid mit Ammoniak öfters abgedunstet, so entsteht kein Imidohydrin. Nach den Angaben von Forchard [1]) erhält man aus Glykolid durch Abdampfen mit Ammoniak Glykolamid. Ebensowenig konnte man durch Erhitzen von Glykolid mit Ammoniumchlorid, Glykolimidohydrin oder dessen Chlorhydrat gewinnen.

Verhalten echter Säureamide gegen Natronlauge.

Die zu diesen Versuchen erforderliche reine, kohlensäurefreie Natronlauge wurde nach Buchners [2]) Angabe folgendermassen bereitet:

Blankes metallisches Natrium wird in Würfelchen geschnitten und jedes Stück in weithalsigen Kölbchen in ein Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Äther, sodann noch zweimal in absoluten Äther getaucht, mit Filtrierpapier rasch abgetrocknet und sodann in die mit Leitfähigkeitswasser gefüllte Flasche geworfen, in welcher die Flüssigkeit durch einen starken Strom reinen Wasserstoffs (durch Natronlauge, Schwefelsäure, Kaliumperman-

[1]) Annales de Chim et de Phys. (6), 3, 221.
[2]) Inaugural-Dissertation, Würzburg 1898.

ganat, Pyrogallollösung und Wasser gewaschen), vermittelst eines bis auf den Boden des Gefässes reichenden Einleitungsrohres in lebhafter Bewegung gehalten wird, wodurch das gefährliche Adhärieren des Natriums an den Glaswandungen verhütet wird oder wenigstens angeklebte Metallteile rasch wieder losgelöst werden. Nach diesem Verfahren kann man in einer Stunde zwei Liter starker reiner Natronlauge bereiten.

Die Leitfähigkeit dieser Natronlauge betrug bei 25° und v_{64}:

$$\mu_1 = 212.7 \qquad \mu_2 = 216.6.$$

Das Verhalten verschiedener echter Säureamide gegen Natron ist bereits von Dr. M. Buchner studiert worden, wonach die Carbonsäureamide mit 1 Mol. NaOH in wässriger Lösung kaum, die Sulfonsäureamide erheblich salzbildend auftreten. Einige negativ substituierte Benzolsulfamide zeigten nach meinen Versuchen ein analoges Verhalten; die Salzbildung derselben nimmt erwartungsgemäss mit der Steigerung der negativen Substituenten zu; trotzdem bleibt die Hydrolyse der Alkalisalze derselben immer noch beträchtlich.

2.4.6-Tribrombenzolsulfamid, aus Tribrombenzol durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure und Überführen in Säurechlorid und Amid dargestellt, wurde nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zunächst in wenig Natronlauge gerade gelöst, wobei das bei der Reaktion stets als Nebenprodukt gebildete Tribrombenzol zurückblieb, und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Aus dem so gereinigten Tribrombenzolsulfamid erhielt ich durch Lösen in verdünnter und Fällen mit concentrierter Natronlauge das noch nicht dargestellte

Natriumsalz des Tribrombenzolsulfamids,

$Br_3.C_6H_2.(SO_2.NH).Na.$

Es bildet lange faserige Krystalle, welche auch nach dem Abpressen auf Thon und Abwaschen mit Wasser stets alkalisch reagierten, was also nicht von anhaftender Natronlauge, sondern nur von der Hydrolyse des Salzes herrühren konnte. Die Analyse des im Exsiccator gewichtskonstant gewordenen Natriumsalzes ergab:

Ber. Na 5.54. Gef. Na 5.40.

Beim Übergiessen mit wenig Wasser wird das Salz unter Zurücklassung von etwas regeneriertem Amid nur partiell, von viel Wasser aber unter Lösung des Amids völlig aufgenommen. Es ergab die Leitfähigkeitsbestimmung:

Tribrombenzolsulfamid + 1 Mol. Natron bei 25°:

v 128 $\mu_1 = 67.7$ $\mu_2 = 68.6$

wodurch die erhebliche Hydrolyse sich schon aus dem Vergleich mit den entsprechenden Werten der Alkalilösungen nitrierter Sulfamide und aus der alkalischen Reaktion der Lösung ergiebt.

Dinitrobenzolsulfamid auf Salzbildung zu untersuchen hatte deshalb keinen Zweck, weil sich dasselbe nach Willgerodt und Mohr[1]) mit Natronlauge zu Dinitrophenolnatrium zersetzt; ebenso scheiterten analoge Versuche mit Trinitrobenzolsulfamid schon daran, dass es trotz vieler Bemühungen nicht gelingen wollte, das Amid aus dem nur in schlechter Ausbeute erhaltenen Trinitrobenzolsulfonchlorid durch Ammoniak zu erhalten. Hier traten zudem in alkalischen Lösungen die roten Salze auf, welche bekanntlich aus allen symmetrischen Trinitrobenzolderivaten durch Bildung von Additionsprodukten an die Nitrogruppe hervorgehen.

Saccharin und Saccharinsalze.

Dass Saccharin, das aus dem käuflichen Präparate durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser und Alkohol

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (2). 34, 113 und 124.

unter Beseitigung der zuerst ausgeschiedenen Portionen vom Schmp. 217 ° erhalten wurde, eine ausgesprochene Säure ist, war schon bekannt; doch ist die Affinitätskonstante derselben über Erwarten gross.

Leitfähigkeit des Saccharins bei 25 °, $\mu_\infty = 353$.

v	160	320	640
μ	118.5	228.0	257.3
100 k	0.392	0.382	0.319

K = 0.387 (Buchner)

Saccharin ist also eine der stärksten organischen Säuren.

Saccharinnatrium

ist daher ein echtes Neutralsalz; gefunden wurde

Saccharin + Natron bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	69.5	72.0	74.3	76.5	78.55	80.50

Δ 1024—32 = 11.0

Um zu konstatieren, dass das Saccharin als solches direkt salzbildend auftritt, wurde auch analog untersucht:

o-Sulfaminbenzoësäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2 \cdot NH_2 \\ COOH \end{matrix}$.

Dieselbe entsteht bekanntlich durch Oxydation von *o*-Toluolsulfamid in alkalischer Lösung, oder auch rückwärts durch Erhitzen von Saccharin mit Natron; sie anhydrisiert sich erst bei 155° zu Saccharin. Gegen die Erwartung ist sie etwas schwächer als Saccharin, was wohl mit der von Vorländer aufgefundenen Thatsache zusammenhängt, dass Bildung von Ringen (speziell von Fünfringen) den sauren Charakter verstärkt.

o-Sulfaminbenzoësäure bei 25°:

v	160	320	640	1280
μ	153.3	193.0	234.4	272.3
100 k	0.209	0.206	0.205	0.204

K = 0.206.

Die isomere *p*-Sulfaminbenzoësäure ist noch schwächer:

p-Sulfaminbenzoësäure bei 25°:

v	160	320	640	1280
μ	64.4	67.9	116.7	149.1
100 k	0.0256	0.0261	0.0258	0.0233

$K = 0.0256.$

Dass in dieser Säure $COOH.C_6H_4.SO_2.NH_2$ ausser dem Carboxyl auch noch die Sulfamidgruppe salzbildend wirkt, ergiebt sich daraus, dass die Lösung von *p*-sulfaminbenzoësaurem Natron mit einem weiteren Molekül Natron noch sehr stark reagiert; denn es wurde gefunden:

p-$COONa.C_6H_4.SO_2.NH_2$ bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	62.5	64.2	66.2	68.6	70.6	72.5.

p-$COONa.C_6H_4.SO_2NH_2 + Na.OH$ bei 25°:

v	32	64	128	—	—	—
μ	113.7	120.4	126.8	—	—	—

Da sich die Leitfähigkeit des letzteren Systems additiv zu $62{,}5 + 211 = 273$ berechnen würde, während sie thatsächlich 113 beträgt, und somit einen Rückgang der Leitfähigkeit der Natronlauge um 159 Einheiten aufweist, müssen viel Hydroxylionen des Natrons durch Bildung des Salzes $COONa.C_6H_4.SO_2NH.Na$ verschwunden sein.

Dibenzolsulfonhydrazin, $C_6H_5.SO_2.NH.NH.SO_2.C_6H_5$, aus Benzolsulfochlorid und Hydrazinchlorhydrat in alkalischer Lösung hergestellt und durch Umkrystallisieren aus Eisessig vom Schmp. 245° erhalten, löst sich ebenfalls in einem Modekül Natron auf, giebt aber ebenfalls noch eine alkalisch reagierende Flüssigkeit.

Die Lösung von 1 Mol. Dibenzolsulfonhydrazin + 1 Mol. Natron verhält sich zufolge der Leitfähigkeit wie die eines echten Salzes $v_{32}: \mu = 62.4$, wurde jedoch wegen

ihrer Zersetzlichkeit unter Gasentwicklung nicht eingehender untersucht.

Benzoylbenzulsolfamid, $C_6H_5.SO_2.NH.CO.C_6H_5$, wurde zuerst von Gerhardt und Chiozza [1]) durch Erhitzen von freiem Benzolsulfamid mit Benzoylchlorid gewonnen, wobei man jedoch keine gute Ausbeute erhält; viel vorteilhafter und fast völlig glatt erhält man es durch gelindes Erwärmen von Benzolsulfamidsilber mit Benzoylchlorid in ätherischer Verdünnung, wobei die schwierige Reinigung von dem fast in allen Lösungsmitteln gleichlöslichen Benzolsulfamid wegfällt. Da der Körper auf eine etwas abgeänderte Weise hergestellt worden war, wurde er analysiert.

$C_{13}H_{11}NSO_3$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.33.

Benzoylbenzolsulfamid ist zum Unterschiede von den monoacylierten Sulfamiden von schwach saurer Reaktion, aber in Wasser so schwer löslich, dass von einer Bestimmung der Affinitätskonstanten abgesehen wurde. Das Natriumsalz des Benzoylbenzolsulfamids reagierte fast neutral und verhielt sich auch elektrisch wie ein Neutralsalz.

Benzoylbenzolsulfamid + 1 Natron bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	59.7	61.8	63.9	65.4	67.6	70.1

Δ 1024—32 = 10.4.

Als ein stark negatives Säureamid der Fettreihe sollte schliesslich noch das Trichlormethylsulfonamid untersucht werden. Allein es gelang mir ebenso wenig wie G. Mc. Gowan [2]), dasselbe aus Trichlormethylsulfonsäurechlorid und Ammoniak zu erhalten. Nebenbei sei auch bemerkt, dass das von diesem Autor als Trichlormethylsulfonanilid beschriebene Einwirkungsprodukt von Anilin

[1]) Jahresberichte d. Chemie 1856, 500.

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 30, 280.

auf Trichlormethylsulfonchlorid sich durch seine Eigenschaften und durch Analyse als trichlormethylsulfonsaures Anilin erwies.

Versuche zur Darstellung von Isoamiden aus den Säureamiden sollen, als erfolglos, nur kurz angedeutet werden. Aus der alkalischen Lösung bezw. dem festen Natriumsalz des Dibrombenzolsulfamids, des Tribrombenzolsulfamids und auch aus den Salzen des Benzolsulfonanilids und Benzolsulfonnaphtylamids wurde selbst weit unter 0° durch Salzsäure oder Essigsäure stets sofort das ursprüngliche Amid vom richtigen Schmelzpunkt ausgefällt, ohne dass sich die labilen hydroxylhaltigen Formen selbst vorübergehend zu erkennen gaben. Auch die unter Wasserausschluss vermittels Natriumäthylat, bezw. Methylat hergestellten Salze verhielten sich nicht anders. Nur Benzolsulfonnaphtylamid fiel beim Ansäuern seiner alkalischen Lösung ölig aus, doch verhielt sich auch das echte Amid beim Verdunsten der ätherischen Lösung ähnlich, sodass in der öligen Abscheidung kaum ein Hinweis auf die Existenz einer Isoform zu erblicken ist. Auch die Silbersalze der Amide und Sulfonamide regenerierten beim Zersetzen nicht nur mit Salzsäure, sondern auch mit Cyanwasserstoff oder Schwefelwasserstoff — selbst bei Ausschluss von Wasser — in absolut ätherischer Suspension oder bei Einwirkung der getrockneten Gase auf die trocknen Silbersalze nur die ursprünglichen Amide. Eine Leitfähigkeitsbestimmung von Benzolsulfamidnatrium + 1 Mol. Salzsäure gab sofort den Wert von Chlornatrium; somit konnte auch hier nicht vorübergehend die Existenz einer Isoform nachgewiesen werden. Resultatlos war endlich auch der Versuch, das Additionsprodukt von Benzamid und Natriumäthylat durch Erhitzen folgendermassen umzusetzen:

$$C_6H_5.C\begin{cases}ONa\\OC_2H_5\\NH_2\end{cases} = C_2H_5.OH + C_6H_5.C\begin{cases}ONa\\\\NH\end{cases},$$

also hierdurch zum Isobenzamid bezw. zu dessen Natriumsalz zu gelangen; es trat stets totale Zersetzung ein.

Die Alkylierung der Silbersalze von Benzolsulfonsäureamiden hätte, entsprechend der Überführung des Benzamidsilbers in Benzimidoäther, zu analogen Sauerstoffäthern führen können:

$$C_6H_5.SO_2NHAg \longrightarrow C_6H_5.SO\begin{cases}OCH_3\\\\NH\end{cases}.$$

Doch trat diese letztere Reaktion niemals ein, obgleich die für ihre Bildung günstigen Bedingungen — niedere Temperatur und Wasserausschluss — gewählt wurden. Es entstanden vielmehr stets die Stickstoffäther, also alkylierte Sulfamide, $C_6H_5.SO_2.NH.R$; die isomeren Sauerstoffäther konnten auch nicht in Spuren gefunden werden.

Benzolsulfamidsilber wird aus der Lösung des Amids in einem Molekül Natronlauge durch Silbernitrat bekanntlich als weisser Niederschlag gefällt, es enthält jedoch, wie sich später herausstellte, leicht gewisse Mengen von freiem Sulfamid, und wurde daher zur Entfernung desselben mit Alkohol und Äther gewaschen, und dann erst in trockenem Zustande mit Alkyljodiden behandelt. Die Einwirkung von Jodmethyl vollzieht sich rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur; sie ergab jedoch ausser etwas unverändertem Sulfamid ein Öl, das sich wegen seiner Löslichkeit in Natronlauge, Wiederfällbarkeit durch Säure und grosse Beständigkeit als das nach Romburgh[1]) aus Benzolsulfonchlorid und Methylamin hergestellte Methylbenzolsulfamid $C_6H_5.SO_2.NHCH_3$ erwies.

[1]) Rec. trav. chim. 3, 16.

Analog erhält man durch Anwendung von Benzyljodid das leichter fassbare, weil krystallisierende Benzolsulfonbenzylamid, $C_6H_5.SO_2.NHC_7H_7$; die Reaktion verläuft in absolut ätherischer Lösung ebenso glatt wie die Methylierung. Nach Entfernung von etwas regeneriertem Benzolsulfamid, das zuerst auskrystallisiert, erhält man das Benzylderivat aus Benzol in Krystalldrusen vom Schmp. 85°; es erweist sich durch seine Eigenschaften ebenfalls als Stickstoffäther, und wurde als solcher dadurch sicher erwiesen, dass das aus Benzolsulfonchlorid und Benzylamin beim Erwärmen erhaltene Benzylderivat denselben Schmp. 85° zeigte, den Hinsberg etwas höher, bei 87—88°, fand. Auch das Produkt aus Äthyljodid und Benzolsulfamidsilber war mit dem aus Benzolsulfonchlorid und Äthylamin dargestellten Benzolsulfonäthylamid vom Schmp. 52° identisch. Die so erhaltenen sekundären Amide lieferten nach Hinsberg[1]), mit Jodalkyl und Natronlauge behandelt, die schon beschriebenen tertiären Amide $C_6H_5.SO_2.N<\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$; z. B. lieferte Benzolsulfonbenzylamid mit Jodmethyl das Benzolsulfonmethylbenzylamid, $C_6H_5.SO_2.N<\begin{matrix}C_7H_7\\CH_3\end{matrix}$, vom Schmp. 94°.

Wie oben erwähnt, wurde bei der Alkylierung von Benzolsulfamidsilber, namentlich wenn dasselbe nicht nach obiger Angabe vorher gereinigt worden war, stets etwas regeneriertes Benzolsulfamid neben dem Alkylierungsprodukt aufgefunden. Diese Beobachtung liess vermuten, dass dieses Benzolsulfamid nicht primär, sondern sekundär aus dem nicht isolierten, vielleicht durch Wasser leicht verseifbaren Sauerstoffäther $C_6H_5.SO<\begin{matrix}NH\\OCH_3\end{matrix}$ gebildet sei. Deshalb wurde das auf obige Weise gereinigte Silbersalz

[1]) Ann. d. Chem. 265, 178.

bei peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit und auch von Äther nochmals mit Jodmethyl behandelt. Hierbei entstand jedoch und zwar schon bei etwa 0° (unter 0° war selbst nach einigen Tagen keine Einwirkung zu konstatieren), nur das ölige, sehr beständige Methylamid; ein Nebenprodukt, das durch Wasser oder durch Säuren Benzolsulfamid regeneriert hätte, liess sich nicht nachweisen. Hierdurch ist festgestellt, dass sich bei der Alkylierung von Silbersalzen der Sulfonsäureamide nicht, wie bei der von Carbonsäureamiden, Sauerstoffäther bilden.

II.

Unterschiede zwischen echten Säuren und Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol.

Pseudosäuren, d. h. Wasserstoffverbindungen, die nur indirekt, unter gleichzeitiger intramolekularer Umlagerung Salze bilden [1]), lassen sich nach A. Hantzsch auf verschiedene Weise erkennen:

1. Dadurch, dass für Pseudosäuren die Arrhenius'sche Gleichung, welche die Beziehung zwischen der Affinitätskonstanten K der Säure und der Hydrolyse X ihres Alkalisalzes wiedergibt [2]), zu einer Ungleichung wird; die beobachtete Affinitätskonstante ist bei Pseudosäuren kleiner, als sie sich aus der Hydrolyse ihrer Salze berechnet, oder umgekehrt: die Hydrolyse der Natriumsalze ist kleiner, als sie zufolge der Affinitätskonstanten sein sollte.

2. Dadurch, dass sich eine Wasserstoffverbindung, wenn sie nicht direkt mit trocknem Ammoniak, wohl aber indirekt (mit Ammoniumhydroxyd) ein Ammoniumsalz erzeugt, als Pseudosäure charakterisiert.

[1]) Hantzsch, Berichte 32, 3066.
[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 12. 742.

3. Dadurch, dass eine farblose Wasserstoffverbindung, farbige Alkalisalze und farbige Säureionen bildet; was nur durch gleichzeitige Atomverschiebung zu erklären ist, also ebenfalls eine Pseudosäure anzeigt.

Diesen drei Merkmalen hat noch ein viertes angefügt werden können, das allerdings rein empirisch aufgefunden wurde, das aber doch nicht nur zur Ergänzung und Bestätigung obiger Resultate dient, sondern auch, wie gezeigt werden wird, bisweilen geradezu dann, wenn die anderen Methoden versagen, die Frage entscheiden kann, ob eine Wasserstoffverbindung unter gewissen Bedingungen noch als Pseudosäure vorhanden ist. Diese Methode beruht auf dem verschiedenen Verlauf der Dissociation in wässrig-alkoholischer Lösung, einerseits von echten Säuren und anderseits von solchen sogen. Pseudosäuren, die sich wie Violursäure, Nitrosophenol-Chinonoxim, u. a. in wässriger Lösung partiell in die constitutiv verschiedenen Ionen der echten Säuren verwandeln, die also sogen. Ionisationsisomerie zeigen. Für diese Fälle hat sich folgender bemerkenswerter Unterschied ergeben: Die molekulare Leitfähigkeit aller Elektrolyte, also auch der Säuren und der Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie, geht natürlich in wässrig-alkoholischer Lösung bei konstanter Verdünnung mit zunehmendem Alkoholgehalt stark zurück; die der echten Säuren sinkt aber bei allen bisher untersuchten Repräsentanten noch stärker als bei allen bisher untersuchten Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie. Bei graphischer Darstellung des Dissociationsrückganges mit den molekularen Leitfähigkeitswerten als Ordinaten und den Verdünnungen mit Alkohol und Wasser als Abscissen ergeben somit die echten Säuren steiler abfallende, die Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie flacher verlaufende Curven; diejenigen Pseudosäuren, die in

wässriger Lösung etwas schwächer als echte Säuren sind, werden also mit zunehmender Alkoholmenge relativ stärker; die betreffenden Curven solcher Säuren schneiden sich. Der Unterschied bleibt auch in absolut alkoholischer Lösung und in Acetonlösung sehr deutlich bestehen, trotzdem es sich hierbei stets um sehr kleine und dadurch ungenaue Zahlen handelt; sodass z. B. die Violursäure, die in wässriger Lösung mehr als zweimal so schwach als Benzoësäure ist, in Alkohol- und Acetonlösung stärker als letztere erscheint. Bemerkenswert ist auch, dass die Werte der molekularen Leitfähigkeit von Pseudosäuren in absolut-alkoholischer Lösung mit zunehmender Verdünnung langsamer ansteigen, als die von echten Säuren.

Das Nähere ergibt sich aus den experimentellen Details.

Die Versuche sind fast stets bei 25° und der Verdünnung v_{64} angestellt worden und zwar mit Lösungen in reinem Wasser, sodann in wässrigem Alkohol mit 25 %, 40 %, 50 %, 75 % bis schliesslich 100 % Alkohol. Verwendet wurde ein nach Cohen [1]) gereinigter Alkohol, der auch dieselbe geringe Leitfähigkeit von $2{,}0 \times 10^{-11}$ zeigte. Die Prozente der Wasseralkoholgemische sind Volumprozente.

Begonnen werde mit den echten, nicht isomerisierbaren Säuren; dieselben sind angeordnet nach zunehmender Stärke der Affinitätskonstanten in Wasser; hierauf folgen die Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie, dann die Versuche in Acetonlösung. Anomalieen, wie sie Cohen bei der Leitfähigkeit von Salzen in wässrigem Alkohol und Laszcynski [2]) in Aceton fand, die durch Vorhandensein bezw. Zerfall grösserer molekularer Complexe bedingt

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. XXV, 1.
[2]) Zeitschr. für Elektrochemie 1895, 55.

sein können, waren weder bei echten noch bei Pseudosäuren zu beobachten.

Echte Säuren in wässrigem Alkohol bei 25°

Essigsäure bei v_{32}

Alkoholmenge	0 %	25 %	50 %	75 %
μ	8,59	3,26	1,01	0,24

Lävulinsäure bei v_{64}

Alkoholmenge	0 %	25 %	40 %	50 %	75 %
μ	13,85	4,65	2,35	1,49	0,32

Benzoesäure bei v_{64}

Alkoholmenge	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
μ	21,39	—	—	—	0,09

Bernsteinsäure bei v_{64}

Alkoholmenge	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
μ	23,3	8,08	2,73	—	0,09

Monochloressigsäure bei v_{64}

Alkoholmenge	0 %	25 %	40 %	50 %	75 %
μ	96,4	39,8	20,9	13,0	2,90

Trichloressigsäure bei v_{64}

Alkoholmenge	0 %	25 %	40 %	50 %	75 %
μ	332,8	194,3	133,0	100,1	40,64

Glycolsäure und andere Säuren verhalten sich nach den schon früher ausgeführten Messungen Wakeman's [1]) ähnlich. Da aber Wakeman die Leitfähigkeit nur in Lösungen bis zu höchstens 50 % Alkohol untersuchte, kann aus seinen Zahlen die Zurückdrängung der Ionisation in concentrierten Alkoholgemischen weniger deutlich ersehen werden.

---

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. XI, 49.

Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie in wässrigem Alkohol.

Die alkoholischen Lösungen solcher Pseudosäuren, die farbige Ionen in wässriger Lösung bilden, sind meist ebenfalls nicht farblos. So sind die alkoholischen Lösungen von Nitrosophenol und Violursäure schwach gelbgrün; vielleicht erzeugen die in sehr geringer Menge gebildeten violetten Ionen mit dem schwach gelblichen undissocierten Anteil eine Mischfarbe. Die Messungen beziehen sich auch hier auf 25 °.

Nitrosophenol bei v_{128}

Alkoholmenge	0 %	25 %	40 %	50 %	75 %	100 %
μ	2,53	1,36	0,87	0,60	0,24	—

Violursäure bei v_{64}

Alkoholmenge	0 %	25 %	40 %	50 %	75 %	100 %
μ	14,5	6,53	4,13	2,91	0,90	0,23

Nitrosoorcin bei v_{128}

Alkoholmenge	0 %	25 %	40 %	50 %	75 %	100 %
μ	76,30	47,80	—	20,00	5,80	0,42

Phenolphtalein bei v_{64}

Alkoholmenge	32,5 %	45 %	50 %	75 %	100 %
μ	0,17	0,14	0,13	0,096	0,067

Der Vergleich der Leitfähigkeit von echten und von Pseudosäuren mit annähernd gleich grossen K-Werten in wässriger Lösung lässt deutlich erkennen, dass die μ-Werte durch Zusatz von Alkohol bei Pseudosäuren viel langsamer sinken, als bei echten Säuren. Diese Vergleiche können natürlich nur annähernder Natur sein, da die Leitfähigkeit einer echten Säure

schon in wässriger Lösung nie genau der einer Pseudosäure mit Ionisationsisomerie gleich sein wird. Trotzdem erkennt man selbst bei recht verschiedener Leitfähigkeit in wässriger Lösung doch durch die verschiedene Veränderung derselben bei wachsender Alkoholmenge stets den Unterschied zwischen echter Säure und Pseudosäure, wie in folgendem gezeigt werden wird:

Violursäure.

Vergleicht man die Leitfähigkeit der Violursäure (K = 0,0027) mit der in wässriger Lösung fast gleich starken Lävulinsäure (K = 0,00239), so ergiebt sich:

Alkoholmenge	0 %	25 %	40 %	50 %	75 %	100 %
Lävulinsäure μ_{64}	13,85	4,65	2,35	1,49	0,32	—
Violursäure μ_{64}	14,50	6,53	4,13	2,91	0,90	0,23

Wie man sieht, nimmt die Leitfähigkeit der Violursäure mit zunehmender Alkoholmenge viel langsamer ab, als die der Lävulinsäure, so dass die Violursäure bei 50 % Alkoholgehalt fast doppelt, bei 75 % Alkoholgehalt fast dreimal so gut leitet als Lävulinsäure.

Vergleicht man Violursäure mit Bernsteinsäure (K = 0,00665) oder Benzoesäure (K = 0,0060), die also in wässriger Lösung rund $2^1/_2$ mal so stark sind, so hat man bei 25 °:

Alkoholmenge		0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
Violursäure	μ_{64}	14,50	6,53	2,91	0,90	0,23
Benzoesäure	μ_{64}	21,39	—	—	—	0,09
Bernsteinsäure	μ_{64}	23,30	8,08	2,73	—	0,09

Die Leitfähigkeitswerte kehren sich also geradezu um: Violursäure ist in reinem Wasser ein etwas schlechterer, in reinem Alkohol aber relativ ein viel besserer Elektrolyt als Benzoesäure oder Bernsteinsäure.

Sogen. Nitrosophenol (Chinonoxim) ist eine recht schwache Säure (K = 0,000033); es leitet in wässriger

Lösung $6^1/_2$ mal weniger als Essigsäure von gleicher Verdünnung v_{128}; trotzdem zeigt selbst der Vergleich unter derartig ungünstigen Verhältnissen wieder einen bedeutend stärkeren Rückgang der Essigsäure, während das Nitrosophenol als Pseudosäure mit Ionisationsisomerie viel langsamer zurückgedrängt wird. Denn während es in reinem Wasser $6^1/_2$ mal schlechter leitet, leitet es in 50 %igem Alkohol nur noch dreimal weniger als Essigsäure.

Alkoholmenge		0 %	25 %	50 %	75 %
Essigsäure	μ_{32}	8,59	3,26	1,01	0,24
Essigsäure	μ_{128}	16,99	6,12	1,93	—
Nitrosophenol	μ_{128}	2,53	1,36	0,60	0,24

Sogen. Nitrosoorcin ist eine ziemlich starke Säure (K = 0,044); dennoch zeigt der Vergleich mit der sogar erheblich (dreimal) stärkeren Monobromessigsäure (K = 0,138), dass die Pseudosäure in Alkohol besser leitet.

Alkoholmenge	0 %	20 %	25 %	40 %	50 %	75 %
Monobrom-essigsäure[1]) μ_{128}	122,30	55,60	—	25,20	16,30	3,5
Nitrosoorcin μ_{128}	76,30	—	47,80	—	20,00	5,8

Die Leitfähigkeit der in Wasser viel besser leitenden echten Säure (Bromessigsäure) geht also mit steigender Alkoholmenge so viel rascher zurück, als die der Pseudosäure (des Nitrosoorcins), dass schon in 50 %igem Alkohol das Nitrosoorcin zur besser leitenden, also stärkeren Säure wird.

Leitfähigkeit in absolut alkoholischer Lösung.

Dass in absolut alkoholischer Lösung die Pseudosäuren bei geringerer Verdünnung höhere, aber mit zunehmender Verdünnung langsamer ansteigende

---

[1]) Nach Wakeman, Zeitsch. f. phys. Chem. 11, 49; der Wert von μ in 75 % Alkohol ist interpoliert.

μ-Werte ergeben, als echte Säuren, zeigt sich an den folgenden Messungen bei 25 ° an Benzoesäure (echter Säure) und Violursäure (Pseudosäure).

Benzoesäure in absolutem Alkohol.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	0,037	0,094	—	0,63	1,36	—

Violursäure in absolutem Alkohol.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	0,132	0,223	0,405	0,730	1,37	2,67

Hiernach ist also bei geringer Verdünnung Violursäure, die in wässriger Lösung etwa dreimal so schwach ist wie Benzoesäure, in absolutem Alkohol sicher viel stärker als Benzoesäure, da Violursäure bei v_{32} fast viermal so gut leitet; bei grosser Verdünnung (v_{512}) sind die Leitfähigkeiten beider fast gleich; denn die der Violursäure ist hierbei nur um das 10fache, die der Benzoesäure aber fast um das 40fache gewachsen.

Eine exakte Erklärung für diese ziemlich komplizierten Erscheinungen kann noch nicht gegeben werden; auch gelang es nicht, aus diesen Leitfähigkeitszahlen einen einfachen mathematischen Ausdruck der Dissociationsvorgänge in Alkohol bezw. in Gemischen von Alkohol und Wasser abzuleiten.

Begreiflich ist es aber, dass eine Pseudosäure, wie z. B. Violursäure, die in ihrem undissociierten Anteil in wässriger Lösung noch als solche neben ihren constitutiv verschiedenen Ionen vorhanden ist, durch den Einfluss des Alkohols in anderer, und zwar komplizierterer Weise verändert wird als eine echte Säure. Denn letztere wird durch den Übergang in wässriger bezw. alkoholischer Lösung nur dissociiert; eine Pseudosäure wird ausserdem noch gleichzeitig isomerisiert. Wenn

nun die Leitfähigkeit von Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie (also z. B. von Violursäure) in wässrig-alkoholischer Lösung weniger zurückgeht, als die einer etwa gleich starken echten Säure, so kann dies sehr wohl dadurch erklärt werden, dass zwar die Dissociation in beiden Fällen (gleichartig) in dem Masse zurückgeht, als das Wasser durch den Alkohol ersetzt wird, dass aber die der Dissociation vorausgehende Isomerisation der Pseudosäure zu einer echten Säure durch den Alkohol weit weniger gehemmt wird, als ihre Dissociation.

Die Leitfähigkeit in Acetonlösung,

die bei einigen echten Säuren und Pseudosäuren verglichen wurde, in der Hoffnung, hier vielleicht auf einfachere Verhältnisse zu stossen, ergaben ebenfalls kein wesentlich anderes Bild; nur dass die Werte der Leitfähigkeit in Aceton an sich zwar kleiner sind, als die in Alkohollösung, aber entsprechend den Versuchen von Laszczynski an Salzen, mit steigender Verdünnung viel stärker wachsen — was darauf hindeutet, dass μ_∞ in Acetonlösung sehr gross ist.

Das Aceton wurde durch Behandlung mit Kaliumpermanganat, längeres Stehenlassen über Ätzkalk und nachherige wiederholte Destillation gereinigt; es zeigte alsdann die sehr geringe Leitfähigkeit von 3,0 bis $3{,}5 \times 10^{-11}$. Von echten Säuren wurden Benzoesäure und Bernsteinsäure, von Pseudosäuren Violursäure gemessen.

Benzoesäure in Aceton bei 25°

v	32	64	128	256	512	1024
μ	0,056	0,066	0,089	0,118	0,220	0,320

Bernsteinsäure in Aceton bei 25°

v	32	64	128	256	512	1024
μ	0,060	0,094	0,110	0,130	0,210	0,310

Violursäure in Aceton bei 25°

v	32	64	128	256	512	1024
μ	0,20	0,27	0,38	0,49	0,63	—

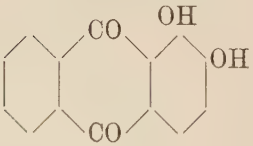
Auch in Acetonlösung verhält sich die Pseudosäure (Violursäure) anders, als echte Säuren; ihre Leitfähigkeit ist, wie in alkoholischer Lösung, grösser, als die solcher echter Säuren, die in Wasser etwa gleich gut leiten.

Obgleich hiernach das eigenartige, von echten Säuren abweichende Verhalten von Pseudosäuren in nichtwässrigen Lösungen, namentlich in Gemischen von Wasser und Alkohol, vorläufig nur als ein empirisches Charakteristikum für Pseudosäuren anzusehen ist, so kann dasselbe doch besonders im Verein mit einem der oben angeführten Unterscheidungsmerkmale zum Nachweise gewisser Stoffe als Pseudosäuren mit Erfolg verwandt werden. Dies werde gezeigt durch den Nachweis von:

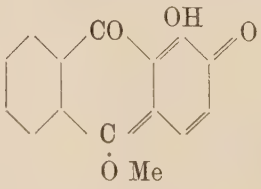
Alizarin als Pseudosäure.

Danach ist das freie und undissociierte Alizarin wirkliches Dioxyanthrachinon; seine Salze bezw. Ionen dagegen leiten sich nicht von diesem unveränderten Phenol ab, sondern sind constitutiv verschieden und daher wohl sicher auf einen chinoiden Typus zurückzuführen.

Alizarin



Alizarinsalze



Dies wird bereits durch den auffallenden Unterschied der Farbe wahrscheinlich: das auch in gelöstem Zustand gelbliche Alizarin giebt intensiv violettrote alkalische Lösungen. Da nun, wie sich durch zahlreiche neue Untersuchungen immer sicherer herausgestellt hat, bei der blossen Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Alkalimetall, also bei einfacher direkter Salzbildung die Farbe nicht (oder kaum) verändert wird, und da umgekehrt nachgewiesen ist, dass farblose Pseudosäuren, wie Nitroform, Aethylnitrolsäure und Violursäure intensiv farbige Salze und Ionen unter gleichzeitiger Atomverschiebung bilden, so wird dasselbe für die Beziehungen zwischen freiem Alizarin und sog. Alizarinsalzen gelten. Der Nachweis des Alizarins als Pseudosäure wurde zuerst zu erbringen versucht durch den Nachweis abnormer Beziehungen zwischen der Affinitätskonstanten K und der Hydrolyse des Natriumsalzes x, also mit anderen Worten durch Ungiltigkeit der Arrhenius'schen Gleichung

$$\frac{x^2}{(1-x)\ v} = \frac{(1.09 \times 10^{-7})^2}{K}$$

Alizarinnatrium,

bezw. die Lösung vom 1 Mol. Alizarin in 1 Mol. Natronlauge ist sehr wenig hydrolytisch gespalten. Dies wird schon dadurch angedeutet, dass sich das in Wasser so gut wie unlösliche Alizarin bei v 128 leicht und vollständig in der berechneten Menge Natron löst; ferner dadurch, dass diese Lösung empfindliches Lakmuspapier nicht bläut, wie sich am Rande eines ausfliessenden Tropfens, oder nach dem Auswaschen der violetten Lösung deutlich zeigt. Auch zufolge der Leitfähigkeit verhält es sich wie ein nicht merklich hydrolysiertes Salz. Die Lösung v_{64} lässt sich nicht leicht vollständig, oder nur

mit sehr fein verteiltem Präparat herstellen. Das Resultat dieser Leitfähigkeitsbestimmung ist unter μ_1 angegeben. Die übrigen Messungen wurden in der Verdünnung v_{128} ausgeführt und sind unter μ_2 angegeben. Der aus denselben extrapolierte und deshalb eingeklammerte Wert für v_{64} stimmt mit dem direkt beobachteten sehr gut überein.

Alizarinnatrium bei 25°

v	64	128	256	512	1024
μ_1	80,6	—	—	—	—
μ_2	(80.7)	83.3	85.0	86.1	86.8

$$\Delta_{1024-64} = 7.$$

Die Leitfähigkeit wächst also mit der Verdünnung wie bei einem Neutralsalz, weil die Differenzen zwischen den einzelnen Verdünnungen nicht zunehmen, sondern mit ansteigender Verdünnung kleiner werden und sich einem Grenzwert nähern. Berechnet man durch Extrapolation $\mu_{32} =$ ca. 78, so ergibt sich $\Delta_{1024-32} =$ ca. 10 Einheiten, d. i. der einem Neutralsalze zukommende Wert.

Von der quantitativen Bestimmung der Hydrolyse durch Verseifung von Methylacetat musste schon wegen der Zersetzlichkeit des Alizarinnatriums abgesehen werden; auch würde durch das mit beginnender Verseifung sich abscheidende Alizarin das Gleichgewicht und damit der normale Reaktionsverlauf so sehr gestört werden, dass eine Berechnung der Hydrolyse unmöglich wäre.

Auch die Leitfähigkeit des freien Alizarins und damit die Affinitätskonstante konnte wegen der fast völligen Unlöslichkeit in Wasser nicht bestimmt werden. Deshalb konnte die Vermutung, das Alizarin sei eine Pseudosäure, durch Nachweis abnormer Beziehungen zwischen Affinitätskonstante und Salzhydrolyse nicht direkt bewiesen werden. Wohl aber kann die Leitfähigkeit in wässrigem

Alkohol ausgeführt werden; hiebei verhält sich das Alizarin so analog der Violursäure und anderen Pseudosäuren, dass das Alizarin wegen seines elektrochemischen Verhaltens in wässrigem Alkohol als Pseudosäure anzusehen ist.

Alizarin bei v_{512} und 25°

Alkoholmenge	50%	55%	60%	75%	100%
μ	2,99	2,83	2,74	2,56	2,33

Wässrig-alkoholische Lösungen des Alizarins konnten nur in grosser Verdünnung hergestellt werden, da bei konzentrierteren alkoholischen Lösungen sich schon bei geringem Wasserzusatz eine Ausscheidung bemerkbar machte. Die Leitfähigkeit dieser Lösung nimmt mit steigender Alkoholmenge sehr wenig ab, zeigt also das Verhalten von Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie.

Hiefür spricht auch das Verhalten des Alizarins in absolut-alkoholischer Lösung; denn obgleich Alizarin selbst nur eine sehr schwache Säure sein sollte, so ergiebt doch:

Alizarin in absolutem Alkohol bei 25°

v	—	256	512
μ	—	1,62	2,33

relativ hohe Werte; seine Leitfähigkeit in Alkohol ist weit grösser, als die der Benzoesäure

$$\mu_{256} = 0{,}63;\ \mu_{512} = 1{,}36.$$

Dieses letztere Verhalten spricht wie das oben beschriebene gegen Natron, für die Auffassung des Alizarins als Pseudosäure, wonach für die Alizarinsalze die obige chinoïde Formel anzunehmen ist.

Lebenslauf.

Ich, Emil Voegelen, Sohn des verstorbenen Hofrats Christian Voegelen, Apotheker, und der Sofie Voegelen, geb. Cast, bin am 14. Dezember 1875 in Stuttgart geboren und protestantischer Konfession. Ich besuchte zuerst das humanistische Eberhardt Ludwigs-Gymnasium in Stuttgart und wandte mich sodann auf Veranlassung meines Vaters dem Apothekerberufe zu, mit der Absicht, mich später dem Studium der Chemie zu widmen. Im Jahre 1895 trat ich an der technischen Hochschule zu Stuttgart zuerst als ausserordentlicher Schüler, im Winter-Semester 1896/97 als ordentlich Studierender ein. Im Frühjahr 1898 bestand ich die Staatsprüfung mit der ersten Note und hatte hiedurch Gelegenheit, an der Universität Würzburg im Wintersemester 1898/99 meine chemischen Studien fortzusetzen. Im Oktober 1898 erledigte ich daselbst das Verbandsexamen und arbeitete unter Herrn Professor Hantzsch bis Ende Sommer-Semester 1900, worauf ich als Assistent im chemischen Institut angestellt wurde.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Laboratorien folgender Herren Professoren und Dozenten: In Stuttgart: Dr. Hell, Dr. Schmidt, Dr. von Ahles, Dr. Häussermann, Dr. Koch, Dr. von Eck, Dr. Endriss, Dr. Kehrer, Dr. Berg, Dr. Kauffmann; in Würzburg: Dr. Hantzsch, Dr. Wien, Dr. Bekenkamp, Dr. C. von Röntgen, Dr. Tafel, Dr. Reitzenstein, Dr. Ley, Dr. Spemann, Dr. Henner, Dr. Piloty, Dr. Regel.

Allen meinen verehrten Herren Lehrern möchte ich noch an dieser Stelle für die Einführung in die Wissenschaft meinen innigen Dank aussprechen.